
Octrooiraad



⑩ A **Terinzagelegging** ⑪ **8102124**

Nederland

⑲ NL

- ⑤4 **Gestabiliseerd polyesterpreparaat en werkwijze voor het stabiliseren van polyesters.**
- ⑤1 Int.Cl.³: C08L 67/02, C08K 5/13// C07C 149/36.
- ⑦1 Aanvrager: The Goodyear Tire & Rubber Company te Akron, Ohio, Ver. St. v. Am.
- ⑦4 Gem.: Ir. G.F. van der Beek c.s.
NEDERLANDSCH OCTROOIBUREAU
Joh. de Wittlaan 15
2517 JR 's-Gravenhage.

-
- ②1 Aanvraag Nr. 8102124.
- ②2 Ingediend 29 april 1981.
- ③2 Voorrang vanaf 12 mei 1980.
- ③3 Land van voorrang: Ver. St. v. Am. (US).
- ③1 Nummer van de voorrangsaanvraag: 148062 .
- ⑥2 --

-
- ④3 Ter inzage gelegd 1 december 1981.

De aan dit blad gehechte stukken zijn een afdruk van de oorspronkelijk ingediende beschrijving met conclusie(s) en eventuele tekening(en).

N.O. 30066

Gestabiliseerd^{poly}-esterpreparaat en werkwijze voor het stabiliseren
van polyesters.

De onderhavige uitvinding betreft de stabilisatie van polyesterharsen door in de harsen bepaalde typen 4-mercaptofenol-derivaten op te nemen. De uitvinding heeft in het bijzonder betrekking op een werkwijze voor het stabiliseren van polyesterharsen en op preparaten, die tegen thermische afbraak en ontkleuring gestabiliseerd zijn door de toevoeging van verbindingen zoals bis- α, α' -(4-hydroxyfenylthio)-1,4-diisopropylbenzeen.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een verbetering in verzadigde, lineaire polyesterharsen en op een werkwijze voor de bereiding van dergelijke harsen met een verbeterde stabiliteit.

Hoog polymere polyesterharsen zijn afgeleid van glycolen en dicarbonzuren of ester vormende derivaten daarvan door verestering of esteruitwisseling en daaropvolgende polycondensatie. Bij de uitvoering van de polycondensatie-reactie worden de reactiecomponenten onderworpen aan voortgezette omstandigheden van verhoogde temperaturen, die harsprodukten kunnen voortbrengen met ongewenste gele of bruine kleuring. Deze ongewenste kleuring wordt overgebracht naar het eindprodukt, dat uit deze harsen wordt vervaardigd.

Naast de ontwikkeling van kleur breken polyesters af bij blootstelling aan hitte en aan omstandigheden, die de hydrolyse van esterverbindingen begunstigen. Het is daarom gewenst polyesterharsen te verschaffen met een stabilisatie tegen ontkleuring en afbraak.

Verschillende stabilisatoren voor synthetische polymere materialen, met inbegrip van polyesters, zijn voorgesteld. Echter zijn slechts enkele daarvan in feitelijk commercieel gebruik in polyesters, omdat deze stabilisatoren niet alleen betere stabiliserende effecten moeten tonen, maar ook de stabiliserende effecten gedurende voortgezette tijdsperioden moeten handhaven, met een goede reproduceerbaarheid van de stabilisatie-effecten, niet de fysische eigenschappen van de hars nadelig moeten beïnvloeden noch de hars moeten kleuren en ook gemakkelijk moeten zijn voort te brengen en bij lage kosten beschikbaar moeten zijn.

Voorheen zijn dialkylhydroxyfenylalkaanzuuresters van di- en tri-pentaerytritol voorgesteld als stabilisatoren voor polyesters en andere organische materialen (Amerikaans octrooischrift

8102124

3.642.868).

Verbindingen met een gehinderde fenolgroep of een analoge groep zijn bekend als stabilisatoren voor polymeren, zie bijvoorbeeld het Amerikaanse octrooischrift 3.644.482 en de Duitse
 5 Offenlegungsschriften 2.150.325, 2.158.014 en 2.158.015. Voorts worden in het Amerikaanse octrooischrift 3.681.431 en de Nederlandse ter inzage gelegde octrooiaanvragen 72.09214 en 72.09230 verbindingen voorgesteld met een gehinderde fenolgroep.

In het Amerikaanse octrooischrift 3.773.723 wordt een hars
 10 beschreven, die tegen verkleuring gestabiliseerd is door de toevoeging van werkzame hoeveelheden dialkylthiodipropionaten.

Gehinderde fenolachtige fosforverbindingen zijn voorgesteld als polyester-stabilisatoren in het Amerikaanse octrooischrift 3.386.952 en in het Amerikaanse octrooischrift 3.676.393 wordt
 15 het gebruik van fosfonaten voorgesteld als stabilisatoren, terwijl het Canadeze octrooischrift 973.994 gehinderde fenolachtige fosfietverbindingen beschrijft.

Synergistische stabiliserende combinaties zijn beschreven in de Amerikaanse octrooischriften 3.985.705 en 3.987.004, terwijl
 20 het Amerikaanse octrooischrift 3.691.131 betrekking heeft op fenolachtige anti-oxydatiemiddelen in combinatie met metaal-hyposfieten als stabilisatoren en het Amerikaanse octrooischrift 3.658.705 leert het gebruik van een halogeenverbinding, hetzij alleen hetzij in combinatie met een koperverbinding als stabilisator.
 25

Het Amerikaanse octrooischrift 3.300.440 heeft betrekking op thiofosfaatverbindingen als stabilisatoren voor polyesterharsen. In het Amerikaanse octrooischrift 3.640.948 wordt een zwavel bevattend fenol beschreven met de formule $\text{OH} - \text{Ø} - \text{S} - \text{R}$, waarin
 30 Ø een benzeenring voorstelt, waarbij de hydroxylgroep para of ortho ten opzichte van het zwavelatoom aanwezig is en R alkyl, aryl of fenol voorstelt. In het Amerikaanse octrooischrift 3.640.948 wordt niet beschreven, gesuggereerd of geoctrooieerd, dat R gekozen kan zijn uit de groep bestaande uit aralkylgroepen,
 35 polycyclische groepen, bis-aralkylgroepen of bis-polycyclische groepen. Bovendien worden in het Amerikaanse octrooischrift 3.640.948 niet bis-sulfideprodukten als stabilisatoren voor polyesters gesuggereerd of beschreven.

Hoewel de hiervoor vermelde octrooischriften, gericht op
 40 het stabiliseren van polyesters, van groot belang zijn, is van

bepaalde van de voorgestelde polyester modificeermiddelen bekend, dat zij zeer toxisch en/of gevaarlijk zijn om op commerciële schaal te worden gebruikt. Bovendien werd gevonden, dat deze bekende verbindingen en werkwijzen niet volledig het reeds lang be-
 staande probleem van produceren van polyesters met groot mole-
 5 cuulgewicht gestabiliseerd tegen achteruitgang en verkleuring onder bedrijfsomstandigheden van hoge temperatuur oplossen of verlichten. Dientengevolge hebben aanvraagsters uitgebreide onderzoeken op dit gebied gedaan om 4-mercaptofenolderivaten te
 10 vinden, die niet door de stand der techniek zijn beschreven of voorgesteld en zeer effectieve stabilisatoren voor polyesters zijn.

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een verbeterde, tegen warmte stabiele polyester met hoog molecuulgewicht en op een werkwijze voor de bereiding daarvan. De uitvinding verschaft
 15 voorts een polyesterhars, die een uitstekende bestandheid tegen thermische en hydrolytische afbraak en kleurstabiliteit heeft.

Gevonden werd, dat een polyesterhars met verbeterde warmte- en kleurstabiliteit verkregen wordt door daarin een stabiliserende hoeveelheid op te nemen van een fenolachtige stabilisator gekozen uit ten minste een van de verbindingen met de algemene
 20 formules 1, 2 en 3, waarin R, R₁, R₂ en R₃ gelijke of verschillende groepen zijn gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen en aralkyl met 7 tot 24 koolstofatomen, R₄, R₅, R₆ en R₇ gelijke of verschillende groepen
 25 zijn gekozen uit de groep bestaande uit waterstof of alkylgroepen met 1 tot 8 koolstofatomen en n 1 of 2 is en X gekozen is uit de groep bestaande uit alkyleengroepen met 2 tot 18 koolstofatomen, tweewaardige cyclische groepen met 5 tot 25 koolstofatomen en tweewaardige polycyclische groepen met 7 tot 25 koolstofatomen.

30 De fenolachtige stabilisatoren met de formules 1, 2 en 3 worden toegelicht door, evenwel niet beperkt tot de volgende verbindingen:

- bis- α, α' -(3,5-tert.butyl-4-hydroxyfenylthio)-1,4-diisopropylbenzeen,
 35 bis- α, α' -(4-hydroxyfenylthio)-1,4-diisopropylbenzeen,
 α -(4-hydroxyfenylthio)- α' -(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyfenylthio)-1,3-diisopropylbenzeen,
 α -(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyfenylthio)- α' -(3-tert.butyl-5-fenethyl-4-hydroxyfenylthio)-1,4-diisopropylbenzeen,
 40 bis- α, α' -(3-isopropyl-5-tert.butyl-4-hydroxyfenylthio)-1,4-di-sec.butylbenzeen,

- 2-(1-fenethyl)-4-(1-fenethyl-1-thio)fenol,
 2,6-bis-(1-fenethyl)-4-(1-fenethyl-1-thio)fenol,
 1,4-bis-[1-(4-hydroxyfenylthio)ethyl]benzeen,
 1,6-bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyfenylthio)hexaan,
 5,11(12)-(4-hydroxyfenylthio)pentacyclo[8.2.^{4,7}0^{2,9}3,⁸]-tetra-
 decaan en
 5,11(12)-3,5-di-tert.butyl-(4-hydroxyfenylthio)pentacyclo-
 [8.2.1.^{4,7}0^{2,9}3,⁸]-tetradecaan.

- Een andere uitvoeringsvorm van de uitvinding is een werkwij-
 ze voor de bereiding van een gestabiliseerd polyester, waarbij
 tereftaalzuur wordt omgezet met een glycol onder veresteringsom-
 standigheden en het verkregen veresteringsprodukt gepolyconden-
 seerd wordt en een fenolachtige stabilisator wordt toegevoegd,
 waarbij de verbetering wordt gekenmerkt door de toevoeging van de
 fenolachtige stabilisator, wanneer de intrinsieke viscositeit van
 de polyester ten minste 0,5 is, en waarbij de fenolachtige stabi-
 lisator ten minste een stabilisator is gekozen uit de groep be-
 staande uit de verbindingen met de formules 1, 2 en 3, waarin R,
 R₁ tot en met R₇ en X zoals hiervoor gedefinieerd zijn.

Voorbeeld I

Bereiding van bis- α,α' -(4-hydroxyfenylthio)-1,4-diisopropylbenzeen

- Een oplossing van 39,87 g (0,316 mol) 4-mercaptofenol en
 1,12 ml (1,25 g = 0,5 g BF₃ = 1,25 gew.% van 4-mercaptofenol)
 BF₃Et₂O in 100 ml tolueen werd bij 25°C geroerd. Een oplossing
 van 25,0 g (0,158 mol) 1,4-diisopropenylbenzeen in 100 ml tolueen
 werd in 43 minuten aan de geroerde oplossing toegevoegd. Het roe-
 ren en verwarmen werd gedurende een totale tijd van 1 uur voort-
 gezet. 100 ml water werden vervolgens toegevoegd terwijl het meng-
 sel werd geroerd om de katalysator te deactiveren en de oranje
 kleur te verwijderen. De witte kristallen werden gefiltreerd, met
 tolueen gewassen en bij 80°C, 0,13 kPa gedroogd, waarbij 45,86 g
 met een smeltpunt van 158 - 159°C werden verkregen. Het gehalte
 van bis- α,α' -(4-hydroxyfenylthio)-1,4-diisopropylbenzeen bedroeg
 92,6 %.

Voorbeeld II

Bereiding van 2,6-bis-(1-fenethyl)-4-(1-fenethyl-1-thio)fenol

- 63 g (0,5 mol) 4-mercaptofenol en 3,5 g tolueensulfonzuur
 werden tot 60°C verwarmd. 52 g (0,5 mol) styreen werden vervol-
 gens in 15 minuten toegevoegd. Het reactiemengsel werd tot 85°C
 verwarmd en 104 g (1 mol) styreen werden in 85 minuten toegevoegd.

Het roeren werd 1 uur voortgezet vóór neutralisatie van het reactiemengsel met een oplossing van 5 g natriumcarbonaat in 50 ml water. Het mengsel werd vervolgens bij 175°C, 3,3 kPa gestript, waarbij 219 g van een middelmatig viskeus produkt verkregen werd, dat 7,11 % zwavel bevatte. Het theoretische percentage zwavel voor 2,6-bis-(1-fenethyl)-4-(1-fenethyl-1-thio)fenol is 7,3 %.

Voorbeeld III

Bereiding van 2,5- en/of 2,6-bis-(4-hydroxyfenylthio)bicyclo[2.2.1]heptaan

10 66 g 4-mercaptofenol, 100 ml toluen en 24,1 g 2,5-norbornadien werden tot 70°C verwarmd en 2,5 uren omgezet. Na 16 uren bewaren bij kamertemperatuur werd een witte vaste stof afgefilterd en met benzeen gewassen, zwavelpercentage 17,9. Theoretisch zwavelpercentage voor 2,5- en/of 2,6-bis-(4-hydroxyfenylthio)-
15 bicyclo[2.2.1]heptaan is 18,0 %. Smeltpunt: 142 - 146°C.

De harsen, die gestabiliseerd kunnen worden door de fenolachtige stabilisatoren van de onderhavige uitvinding zijn beschreven in het Amerikaanse octrooischrift 3.386.952 in kolom 4, regels 9 - 48. In de Amerikaanse octrooischriften 3.535.286 en 3.542.737
20 worden eveneens harsen beschreven, die gunstig worden beïnvloed door de praktijk van de onderhavige uitvinding.

De reacties, waarmee de harsen worden bereid, worden in het algemeen uitgevoerd volgens gebruikelijke bekende technieken. Derhalve worden de harsen bereid uit dicarbonsuren en glycolen of
25 estervormende derivaten daarvan, in het algemeen door de esteruitwisselingsreactie van een alkylester met een klein aantal koolstofatomen van het zuur met een glycol onder vorming van glycol-esters, die door condensatie gepolymeriseerd worden onder eliminatie van glycol onder vorming van de hars met hoog molecuulgewicht. De reacties worden bij voorkeur uitgevoerd bij afwezigheid
30 van zuurstof, in het algemeen in een atmosfeer van een inert gas, zoals stikstof of dergelijke, teneinde de donkerkleuring te verminderen en het mogelijk te maken een enigszins gekleurd of kleurloos produkt met hoog molecuulgewicht te bereiden. De condensatie-reactie wordt uitgevoerd onder een verminderde druk, in het algemeen beneden 1,3 kPa, en gewoonlijk bij of beneden 0,13 kPa, bij een temperatuur in het traject van ongeveer 260 tot 290°C, onder vorming van een polyester met hoog molecuulgewicht met een
35 intrinsieke viscositeit van ten minste 0,5 en in het algemeen ten minste 0,6 gemeten in een 60/40 fenol-tetrachloorethaan-mengoplos-
40

middel bij 30°C.

Met esters bereid volgens de esteruitwisselingsweg (bijvoorbeeld dimethyltereftalaat plus ethyleenglycol), kunnen fenolachtige stabilisatoren met de structuurformules 1, 2 en 3 worden toegevoegd om de polyester op elk geschikt tijdstip, nadat de ontwikkeling van methanol in hoofdzaak is beëindigd, te stabiliseren. Echter met polymeren bereid volgens de directe reactie van reactiecomponenten in de condensatietrap, dient de stabilisator niet te worden toegevoegd tot het molecuulgewicht relatief hoog is, dat wil zeggen, wanneer het polymeer een intrinsieke viscositeit van ten minste ongeveer 0,5 heeft gemeten in een 60/40 fenol/tetrachloorethaan oplosmiddelmengsel bij 30°C bij een concentratie van ongeveer 0,4 g polymeer per 100 cm³ oplossing. Dit is nodig, omdat de fenolachtige verbindingen kunnen ontleden onder de zure omstandigheden, die bestaan bij de aanwezigheid van een relatief grote hoeveelheid carboxylgroepen. Het is daarom raadzaam, dat de condensatie-reactie tot een zodanige mate is voortgeschreden, dat het grootste deel van het tereftaalzuur heeft gereageerd met ethyleenglycol, waardoor een relatief lage carboxylgroep-concentratie gewaarborgd wordt. Een geschikt toevoegtijdstip kan juist voor het verwijderen van de polymeerlading uit de polymerisatiereactor zijn.

De fenolachtige verbindingen van de onderhavige uitvinding kunnen ook aan de polyesterhars worden toegevoegd, nadat de polyester totaal is gevormd en uit de reactor is verwijderd, bijvoorbeeld in een extrusie-inrichting of menginrichting juist voor de verwerking van de hars tot een film, vezel, gevormd produkt, enz.. Het voorkeurstoevoegtijdstip is echter wanneer het polymeer nog in de polymerisatiereactor is, aangezien een meer homogeen mengsel gewoonlijk op dat tijdstip kan worden bewerkstelligd.

De gebruikte hoeveelheid van de stabilisator kan binnen een ruim traject concentraties variëren. In het algemeen zal de gebruikte hoeveelheid ongeveer 0,01 tot 2,0 gew.% van de gebruikte polyesterhars zijn. De geschikte voorkeurshoeveelheden zullen in het traject van ongeveer 0,05 tot 1,0 gew.% van de polyesterhars zijn voor het verkrijgen van een optimum stabiliteit in de hars. Terwijl een fenolachtige stabilisator van de onderhavige uitvinding gewoonlijk als de enige stabilisator zal worden gebruikt in de polyesterhars, kan deze tezamen met andere stabilisatoren gebruikt worden zoals trifenylfosfiet of andere fenolachtige stabilisatoren van de onderhavige uitvinding, indien dit gewenst is.

Desgewenst kunnen ook pigmenten zoals titaandioxide, siliciumdioxiden, calciumcarbonaat en koolstof in de te stabiliseren polyester worden opgenomen.

De volgende voorbeelden lichten het gebruik van de fenolachtige stabilisatoren bij de stabilisatie van polyethyleentereftalaat (PET) toe. Deze voorbeelden zijn niet bestemd om de uitvinding te beperken. Tenzij anders aangegeven zijn alle delen gewichtsdel.

In de voorbeelden IV tot en met IX werd polyethyleentereftalaat bereid volgens de esteruitwisselingsmethode onder toepassing van dimethyltereftalaat (DMT) en ethyleenglycol (EG) met een mangaanacetaat/antimoonoxide-katalysatorsysteem.

Voorbeeld IV

Gebruik van bis- α,α' -(4-hydroxyfenylthio)-1,4-diisopropylbenzeen en triethyleendifosfiet

Een mengsel van 50,44 g dimethyltereftalaat, 37,2 ml ethyleenglycol, 0,0152 g mangaanacetaat en 0,0152 g antimoontrioxide werd in een glazen reactorbuis geplaatst, die voorzien was van een roerder en een zijarm met een koeler in destillatie-positie. Dit mengsel werd in een stikstofatmosfeer ongeveer 3 uren tot 200°C verhit, op welk tijdstip de methanolontwikkeling ophield. Aan dit reactiemengsel werden daarna 0,075 g bis- α,α' -(4-hydroxyfenylthio)-1,4-diisopropylbenzeen en het equivalent van 0,04 gew. dln per 1000 van het polymeer, van een voorraadoplossing van triethyleendifosfiet [P(TEDP)], toegevoegd. De reactietemperatuur werd in 1 uur verhoogd van 200 tot 250°C. Na 15 minuten bij 250°C werd de druk op het systeem geleidelijk in 20 minuten verminderd tot 0,4 kPa, op welk tijdstip de reactietemperatuur verder werd verhoogd tot 275°C. Na 90 minuten bij 275°C en 0,4 kPa vertoonde de polyester een hoge smeltviscositeit en werd de polycondensatiereactie beëindigd. De intrinsieke viscositeit van dit polymeer was 0,537 en de kleur van het polymeer was ongebruikelijk wit.

Voorbeelden V en VI

Op een soortgelijke wijze zoals beschreven in voorbeeld IV werden twee andere polyesters bereid, waarvan één Irganox 1010, (tetrakis[methyleen-3-(3'-di-tert.butyl-4'-hydroxyfenyl)propionaat]-methaan) een in de handel verkrijgbare stabilisator bevatte en het andere polymeer geen stabilisator van het fenolachtige type bevatte (voorbeeld VI). Voorbeelden van gemalen, onder een verminderde druk gedroogde polyesters van de voorbeelden IV, V en VI werden

in een oven met circulerende lucht bij 250°C gebracht en werden 1, 2,5 en 5 uren verhit om het thermische stabiliteitsgedrag te vergelijken. Tabel A bevat alle relevante gegevens.

Tabel A

Uren bij 250°C	Polymeer van voorbeeld IV (0,15 gew.% mercapto- fenolderivaat)	Polymeer van voorbeeld V (0,15 gew.% Irganox 1010) *	Polymeer van voorbeeld VI controle polymeer, geen fenolachtige stabilisator
0	I.V. 1) = 0,537 kleur = wit	I.V. = 0,552 kleur = wit	I.V. = 0,572 kleur = wit
1	I.V. = 0,768 kleur = wit	I.V. = 0,793 kleur = lichtbruin	I.V. = 0,193 kleur = bruin
2-1/2	I.V. = 0,795 kleur = wit	I.V. = 2) kleur = lichtbruin	I.V. = 0,155 kleur = bruin
5	I.V. = 0,720 kleur = gebroken wit	I.V. = 0,320 kleur = bruin	I.V. = 0,141 kleur = donkerbruin

* Irganox 1010 heeft de structuur met formule 4.

- 1) Intrinsieke viscositeit gemeten in een 60/40 oplosmiddelmengsel van fenol en tetrachloorethaan bij 30°C bij een concentratie van ongeveer 0,4 g polymeer per 100 cm³ oplossing.
- 2) I.V. kon niet worden bepaald bij dit monster tengevolge van bij de verknoping gevormde onoplosbare bestanddelen. Bij verdere verhitting had ontleding plaats.

Voorbeeld VII

Op een soortgelijke wijze zoals beschreven in voorbeeld IV werd een polyester bereid, waarin de fenolachtige stabilisator 2,6-bis-(1-fenethyl)-4-(1-fenethyl-1-thio)fenol was. De intrinsieke viscositeit van dit polymeer was 0,571.

Voorbeeld VIII

Op een soortgelijke wijze zoals beschreven in voorbeeld IV werd een polyester bereid, waarin de fenolachtige stabilisator 2-(1-fenethyl)-4-(1-fenethyl-1-thio)fenol was. De intrinsieke viscositeit van dit polymeer was 0,544.

Voorbeeld IX

Op een soortgelijke wijze zoals beschreven in voorbeeld IV werd een polyester bereid, waarin de fenolachtige stabilisator 5,11(12)-(4-hydroxyfenylthio)pentacyclo[8.2.1^{4,7}0^{2,9}0^{3,8}]-tetradecaan was. De intrinsieke viscositeit van dit polymeer was 0,549.

Voorbeeld X

Op een soortgelijke wijze zoals beschreven in voorbeeld IV werd een polyester bereid, waarin de fenolachtige stabilisator 1,6-bis(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyfenylthio)hexaan was. De intrinsieke viscositeit van dit polymeer was 0,576.

Voorbeeld XI

Op een soortgelijke wijze zoals beschreven in voorbeeld IV werd een polyester bereid, waarin de fenolachtige stabilisator 1,4-bis-[1-(4-hydroxyfenylthio)ethyl]benzeen was. De intrinsieke viscositeit van dit polymeer was 0,525.

Monsters van polyesters genomen uit de voorbeelden VII tot XI werden tot een poeder gemalen, 4 uren bij 125°C onder een verminderde druk gedroogd en vervolgens in een oven met circulerende lucht bij 250°C geplaatst. Monsters werden uit de oven verwijderd na 1, 2,5 en 5 uren teneinde veranderingen in het molecuulgewicht (intrinsieke viscositeit) en verandering in kleur te vergelijken. De gegevens zijn in tabel B vermeld.

Tabel B

Polymeer van voorbeeld	Fenolachtige stabilisator	Polymeer kleur na 5 uren bij 250°C	Intrinsieke viscositeiten uren in lucht bij 250°C				
			0	1	2,5	5	
VII	2,6-bis-(1-fenethyl)-4-(1-fenethyl- 1-thio)fenol	goed	0,574	0,666	0,732	0,738	
VIII	2-(1-fenethyl)-4-(1-fenethyl)-1- thio)fenol	zeer goed	0,544	0,676	0,721	0,734	
IX	5,11(12)-4-hydroxyfenylthio)penta- cyclo[8.2.1. ^{4,7} ₀ ^{2,9} ₀ ^{3,8}]tetradecaan	zeer goed	0,540	0,607	0,651	0,676	
X	1,6-bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxy- fenylthio)hexaan	zeer goed	0,574	0,674	0,715	0,710	
XI	1,4-bis-[4-hydroxyfenylthio)ethyl]- benzeen	goed	0,555	0,617	0,682	0,712	

81 02 124

Zoals aangegeven door de voorafgaande gegevens resulteert de afwezigheid van een fenolachtige stabilisator (polymeer van voorbeeld VI) in zowel een slechte kleur als een verlaagd molecuulgewicht bij veroudering. Waar een bekende stabilisator werd gebruikt (Voorbeeld V) was, hoewel het molecuulgewicht bij veroudering behouden bleef, de kleur zeer slecht. De rest van de preparaten, die stabilisatoren van de onderhavige uitvinding bevatten, handhaafden niet alleen het molecuulgewicht, maar gaven goede kleureigenschappen.

De voorbeelden VII tot XI hebben het gebruik van de fenolachtige stabilisatoren van de onderhavige uitvinding toegelicht met polyesters bereid volgens de dimethyltereftalaatweg. Het gebruik van deze stabilisatoren met polyesters bereid door de directe verestering van tereftaalzuur en ethyleenglycol kan als volgt worden toegelicht.

Een hoofdmassa van polyethyleentereftalaat met laag molecuulgewicht werd bereid door omzetting van tereftaalzuur en ethyleenglycol onder een druk van 240 kPa en bij ongeveer 250 tot 270°C. Deze polyester met laag molecuulgewicht bevatte 0,015 gew.dln per 1000 natriumacetaat en geen antimoonkatalysator. Gedeelten van deze polyesters werden vervolgens in de volgende voorbeelden gebruikt.

Voorbeeld XII

Een hoeveelheid van 50,44 g van de polyester-hoofdmassa werd gemengd met 0,0152 g antimoontrioxide in een glazen reactiebuis, die voorzien is van een roerder en een zijarm met een koeler in destillatie-positie. Dit mengsel werd 1 uur bij 275°C en onder een verminderde druk van 0,04 kPa verhit. Het reactiesysteem werd vervolgens met stikstof op atmosferische druk gebracht en een klein monster van de polymeersmelt werd snel verwijderd voor een bepaling van de intrinsieke viscositeit. Aan het gesmolten polymeer werden 0,02 gew.dln per 1000 fosfor in de vorm van triethyleendifosfiet [P(TEDP)] en 0,075 g bis- α,α' -(4-hydroxyfenylthio)-1,4-diisopropyleenbenzeen toegevoegd. De druk in de reactor werd opnieuw verlaagd tot 0,04 kPa en het mengsel werd geroerd en tot 275°C verhit gedurende 35 minuten, op welk tijdstip een hoge smeltviscositeit was bereikt en de reactor werd stilgezet. De uiteindelijke intrinsieke viscositeit bleek 0,618 te zijn en de intrinsieke viscositeit van het monster genomen juist voor de toevoeging van de stabilisator bleek 0,356 te zijn.

De voorbeelden, die in tabel C zijn vermeld, werden op een soortgelijke wijze bereid zoals beschreven in voorbeeld XII. In de voorbeelden XII tot XXII worden verschillende stabilisatoren en verschillende concentraties van P(TEDP) gebruikt.

Tabel C

Voor- beeld	P(TEDP) [delen per duizend)	Anti-oxydatiemiddel stabilisator	I.V. bij toevoeging van stabili- sator	Visuele kleur ^a waardering - 5 uren bij 250°C	Intrinsieke viscositeit uren in lucht bij 250°C
					0 1,5 5
XII ^c	0,02	bis- α,α' -(4-hydroxyfenyl- thio)-1,4-diisopropylben- zeen (0,15 gew.%)	0,36	2	0,616 0,684 0,300
XIII ^b	0,02	" "	0,4	2	0,677 0,436 0,310
XIV ^d	0,02	" "	0,55	3	0,647 0,676 0,588
XV ^d	0,04	" "	0,54	3	0,706 0,738 0,637
XVI ^d	0,08	" "	0,57	3	0,715 0,703 0,614
XVII ^d	0,04	" "	0,54	3	0,660 0,686 0,638
XVIII ^d	--	R5224 (0,15)	0,55	3,0	0,625 0,663 0,625
XIX ^d	--	R5224 (0,30)	0,55	3,5	0,650 0,685 0,640
XX ^{de}	0,04	R5224 (0,15)	0,60	3,5	0,711 0,695 0,670
XXI ^b	0,02	geen	--	7	0,598 0,372 0,265
XXII ^b	0,02	Irganox 1010 (0,15)	--	6	0,564 0,647 0,559

a - Het controle-polymeer op tereftaalzuur-basis bezat een kleurwaardering van ongeveer 1,0 vóór de thermische beproeving: hoe hoger het getal hoe donkerder is de kleur van het polymeer.

b - Zowel het P(TEDP) als de stabilisator werden toegevoegd voordat de condensatie-reactie was begonnen.

c - Zowel het P(TEDP) als de stabilisator werden toegevoegd wanneer de intrinsieke viscositeit van het poly-
meer 0,36 was.

d - Het P(TEDP) werd toegevoegd voordat de condensatie-reactie begon.

e - R-5224 is het reactieproduct van 2-(1-fenethyl)-4-(fenethyl-1-thio) fenol met PCl_3 (10 % van de theoretische hoeveelheid). De eindsamenstelling is derhalve in hoofdzaak 90 % van de verbinding met formule 5 en 10 % van de verbinding met formule 6.

8102124

De in tabel C vermelde gegevens laten duidelijk zien, dat de verbindingen van de onderhavige uitvinding uitstekende stabilisatoren voor polyesters zijn. De verbindingen van de onderhavige uitvinding hebben zowel een goede kleur-stabiliteit als de neiging
 5 het molecuulgewicht van het materiaal waarvoor het als beschermingsmiddel bestemd is, te vergroten. Echter geeft Irganox 1010, dat thans de in de industrie gekozen stabilisator is, geen goede kleur-stabiliteit.

Voorbeeld XIII

10 Effect van de stabilisator bij afwezigheid van fosfor.

Een monster van 54 g polyethyleentereftalaat (intrinsieke viscositeit = 0,606), dat geen fosfor stabilisator bevatte, werd onder een verminderde druk bij 275°C gesmolten. Een monster van 6,5 g van de smelt werd verwijderd en terzijde gesteld als een
 15 niet-gestabiliseerd controle monster. Aan de overblijvende 47,5 g gesmolten polymeer werd 0,081 g bis- α,α' -(4-hydroxyfenylthio)-1,4-diisopropylbenzeen-stabilisator toegevoegd. Dit mengsel werd grondig enkele minuten bij atmosferische druk geroerd. Daarna werd een verminderde druk aangebracht gedurende 3 minuten, waarna het
 20 systeem door toevoeging van stikstof weer op atmosferische druk werd gebracht. Een monster van dit polymeer, dat stabilisator bevatte, werd voor thermische stabiliteitsproeven verwijderd. Monsters van elk van de hiervoor fijngemalen polymeren werden 4 uren bij 125°C onder een verminderde druk gedroogd en daarna gedurende
 25 verschillende tijdsperioden in een oven met circulerende lucht bij 240°C geplaatst. De gegevens zijn in tabel D opgenomen.

Tabel D

30	Uren bij 240°C	Niet gestabiliseerd polymeer, controle (intrinsieke viscositeit)*	Polymeer, dat mercaptofenol derivaat maar geen fosfor bevat (I.V.)*
	0	0,736	0,749
	1	0,303	0,826
	3,5	0,204	0,882
35	6,5	0,188	0,853
	** visuele kleur bij 6,5 h	10	3,0

* Intrinsieke viscositeit gemeten in een mengsel van gelijke gewichtsdel-
 40 en dichloormethaan en trifluorazijnzuur bij een concentratie van ongeveer 0,4 g polymeer per cm³ oplossing.

** Controle polymeer bezat een kleurwaardering van 1,0 voor het thermische onderzoek: hoe hoeger het getal hoe donkerder de kleur.

De gegevens uit voorbeeld XXIII laten zien, dat het gebruik
5 van de verbindingen met de formules 1, 2 en 3 zonder een fosforstabilisator een uitstekende kleur en thermische stabiliteit verschaft.

Een onverwacht facet van de onderhavige uitvinding blijkt uit de tabellen A tot D, dat wil zeggen de verbindingen met de
10 formules 1, 2 en 3 vergroten de intrinsieke viscositeit van het polymeer, waaraan zij zijn toegevoegd. Uit de tabellen blijkt, dat de verbindingen met de formules 1, 2 en 3 de intrinsieke viscositeit van de polyester gedurende de eerste 1 tot 4 uren, dat de polyester in de hete luchtoven van 240 tot 250°C wordt verhit,
15 verhogen. Dit is een onverwacht en in hoge mate gewenst kenmerk, omdat de thermische en kleur stabiliteit van een polyester bereikt kan worden tezamen met een polyester met hoog molecuulgewicht wanneer verbindingen met de formules 1, 2 en 3 worden toegepast.

Industriële toepasbaarheid

20 Het gebruik van verbindingen met de formules 1, 2 en 3 zal een lang gevoelde behoefte in de polyester-industrie naar polyester-esters vervullen, die in aanzienlijke mate de schadelijke effecten van thermische afbraak en verkleuring verminderen.

C O N C L U S I E S

1. Polyester met groot molecuulgewicht g e k e n m e r k t
d o o r de aanwezigheid van een stabiliserende hoeveelheid van
een fenolachtige stabilisator gekozen uit ten minste een van de
5 verbindingen met de algemene formules 1, 2 en 3, waarin R, R₁, R₂
en R₃ gelijke of verschillende groepen zijn gekozen uit de groep
bestaande uit waterstof, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen en
aralkyl met 7 tot 24 koolstofatomen, R₄, R₅, R₆ en R₇ gelijke of
verschillende groepen zijn gekozen uit de groep bestaande uit wa-
10 terstof en alkylgroepen met 1 tot 8 koolstofatomen, n 1 of 2 is
en X gekozen is uit de groep bestaande uit alkyleengroepen met
2 tot 18 koolstofatomen, tweewaardige cyclische groepen met 5 tot
25 koolstofatomen en tweewaardige polycyclische groepen met 7 tot
25 koolstofatomen.

15 2. Polyester volgens conclusie 1, m e t h e t k e n -
m e r k, dat de polyester polyethyleentereftalaat is.

3. Polyester volgens conclusie 1 of 2, m e t h e t k e n -
m e r k, dat 0,01 tot 2,0 g van de fenolachtige stabilisator per
100 g van de polyester is opgenomen.

20 4. Polyester volgens conclusies 1 tot 3, m e t h e t
k e n m e r k, dat 0,05 tot 1,0 g van de fenolische stabilisator
per 100 g van de polyester is opgenomen.

5. Polyester volgens conclusie 1, m e t h e t k e n -
m e r k, dat de fenolachtige stabilisator de algemene formule 1
25 heeft, waarin R, R₁, R₂ en R₃ gelijke of verschillende groepen
zijn gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, alkyl met 1 tot
18 koolstofatomen en aralkyl met 7 tot 24 koolstofatomen en R₄,
R₅, R₆ en R₇ gelijke of verschillende groepen zijn gekozen uit de
groep bestaande uit waterstof en alkylgroepen met 1 tot 8 kool-
30 stofatomen en n 1 of 2 is.

6. Polyester volgens conclusie 5, m e t h e t k e n -
m e r k, dat ten minste een fenolachtige stabilisator gekozen is
uit de groep bestaande uit:
bis- α, α' -(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyfenylthio)-1,4-diisopropyl-
35 benzeen,
bis- α, α' -(4-hydroxyfenylthio)-1,4-diisopropylbenzeen,
 α -(4-hydroxyfenylthio)- α' -(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyfenylthio)-
1,3-diisopropylbenzeen,
bis- α, α' -(3-isopropyl-5-tert.butyl-4-hydroxyfenylthio)-1,4-di-
40 sec.butylbenzeen en

1,4-bis[1-(4-hydroxyfenylthio)ethyl]benzeen.

7. Polyester volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de fenolachtige stabilisator de algemene formule 2 heeft, waarin R , R_1 , R_2 en R_3 gelijke of verschillende groepen zijn gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen en aralkyl met 7 tot 24 koolstofatomen, R_4 en R_5 gelijke of verschillende groepen zijn gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen en n 1 of 2 is.

8. Polyester volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat de fenolachtige stabilisator 2-(1-fenethyl)-4-(1-fenethyl-1-thio)fenol en/of 2,6-bis-(1-fenethyl)-4-(1-fenethyl-1-thio)fenol is.

9. Polyester volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de fenolachtige stabilisator de algemene formule 3 heeft, waarin R en R_1 gelijke of verschillende groepen zijn gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen en aralkyl met 7 tot 24 koolstofatomen en X gekozen is uit de groep bestaande uit alkyleengroepen met 2 tot 18 koolstofatomen, tweewaardige cyclische groepen met 5 tot 25 koolstofatomen en tweewaardige polycyclische groepen met 7 tot 25 koolstofatomen.

10. Polyester volgens conclusie 9, met het kenmerk, dat ten minste een fenolachtige verbinding gekozen is uit de groep bestaande uit:
1,6-bis-(3,5-di-tert.butyl-4-hydroxyfenylthio)hexaan,
5,11(12)-(4-hydroxyfenylthio)pentacyclo[8.2.^{2,9}0^{3,8}]-tetradecaan en
5,11(12)-3,5-di-tert.butyl-(4-hydroxyfenylthio)pentacyclo[8.2.1.^{4,7}0^{2,9}0^{3,8}]-tetradecaan.

11. Werkwijze ter bereiding van een gestabiliseerde polyester, waarbij tereftaalzuur wordt omgezet met een glycol onder veresteringsomstandigheden en het verkregen veresteringsproduct gepolycondenseerd wordt en een fenolachtige stabilisator wordt toegevoegd, met het kenmerk, dat men de fenolachtige stabilisator toevoegt wanneer de intrinsieke viscositeit van de polyester ten minste 0,5 is, welke fenolachtige stabilisator ten minste een stabilisator is gekozen is uit de groep bestaande uit de verbindingen met de formules 1, 2 en 3, waarin R , R_1 , R_2 en R_3 gelijke of verschillende groepen zijn gekozen uit de groep bestaande uit waterstof, alkyl met 1 tot 18 koolstofatomen en aral-

kyl met 7 tot 24 koolstofatomen, R_4 , R_5 , R_6 en R_7 gelijke of verschillende groepen zijn gekozen uit de groep bestaande uit waterstof en alkyl met 1 tot 8 koolstofatomen, n 1 of 2 is en X gekozen is uit de groep bestaande uit alkyleengroepen met 2 tot 18 koolstofatomen, tweewaardige cyclische groepen met 5 tot 25 koolstofatomen en tweewaardige polycyclische groepen met 7 tot 25 koolstofatomen.

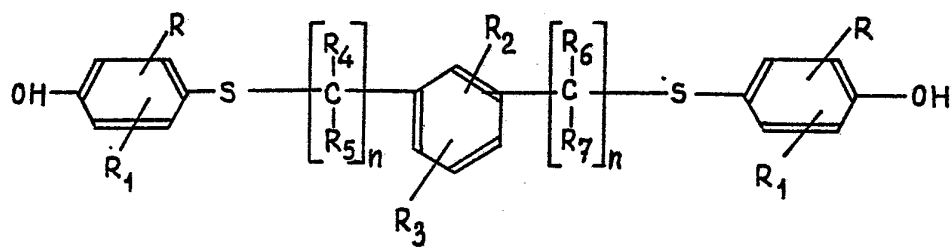
12. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat men als condensatiepolyester polyethyleentereftalaat toepast.

13. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat men 0,01 tot 2,0 g van de fenolachtige stabilisator opneemt per 100 g van de polyester.

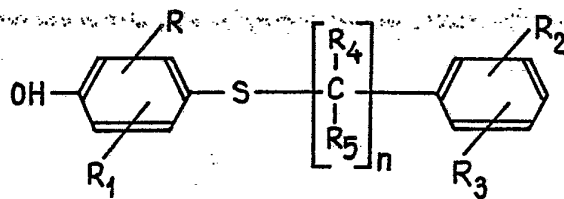
14. Werkwijze volgens conclusie 11, met het kenmerk, dat men 0,05 tot 1,0 g van de fenolachtige stabilisator opneemt per 100 g van de polyester.

* * * * *

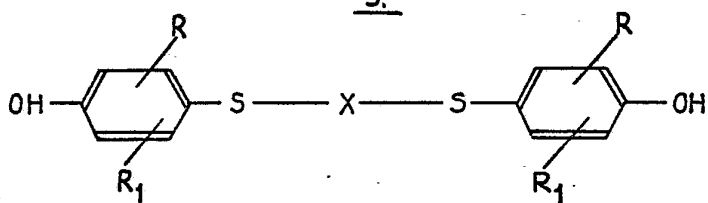
1.



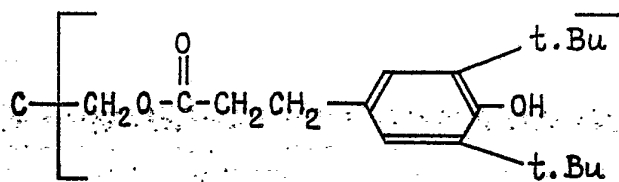
2.



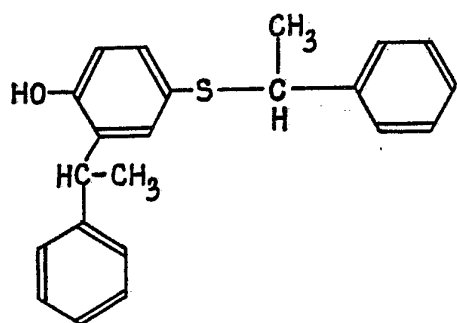
3.



4.



5.



6.

